

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

MENTION CHIMIE GÉNÉRALE

PAR

Louis BURTIN

INGÉNIEUR CHIMISTE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES
ENTRE LES CHLORURES ET LES BROMURES
ALCALINS EN SOLUTION AQUEUSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Novembre 1927, devant la Commission d'Examen.

MM. V. GRIGNARD

P. JOB.

M. LEMARCHANDS

} *Membres du Jury.*



LYON

IMPRIMERIE L. BASCOU

42-44, Rue Sala, 42-44

1927

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

MENTION CHIMIE GÉNÉRALE

PAR

Louis BURTIN

INGÉNIEUR CHIMISTE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES
ENTRE LES CHLORURES ET LES BROMURES
ALCALINS EN SOLUTION AQUEUSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Novembre 1927, devant la Commission d'Examen.

MM. V. GRIGNARD

P. JOB

M. LEMARCHANDS

} *Membres du Jury.*



LYON

IMPRIMERIE L. BASCOU

42-44, Rue Sala, 42-44

1927

UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, O. ✱, ☿ I., ☿, Membre de l'Institut.

Assesseur

M. KœHLER, O. ✱, ☿ I., ☿, Correspondant de l'Institut.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. ✱, ☿ I.; R. DUBOIS, ✱, ☿ I., ☿;
GÉRARD, O. ✱, ☿ I., ☿ C.; RIGOLLOT, ✱, ☿ I.;
VAUTIER, ☿ I.; LE VASSEUR, ✱, ☿ I.

Professeurs Titulaires

MM. DEPÉRET, O. ✱, ☿ I., ☿, Membre de l'Institut, Géologie.
KœHLER, O. ✱, ☿ I., ☿, Correspondant de l'Institut,
Zoologie.
OFFRET, ✱, ☿ I., ☿, Minéralogie théorique et appliquée.
DULAC, ✱, ☿ I., ☿, Calcul différentiel et intégral.
MASCART, ✱, ☿ I., ☿, Astronomie physique.
GRIGNARD, O. ✱, ☿ I., ☿ P. N., Membre de l'Institut,
Chimie générale.
SIRE, ☿ I., ☿, Mécanique rationnelle et appliquée.
MEUNIER, ✱, ☿ I., Chimie industrielle.
COUTURIER, ☿ I., ☿, Chimie agricole.
BEAUVIER, ✱, ☿ I., ☿, Botanique.
THOVERT, ✱, ☿ I., ☿, Physique.
CARDOT, Physiologie générale et comparée.
VANEY, ✱, ☿ I., Zoologie.

Professeurs Titulaires (sans chaire)

MM. LOCQUIN, ✱, ☿ I., Chimie générale.
JOB, ☿ I., Chimie-Physique.

Maîtres de Conférences et Chargés de Cours complémentaires

MM. H. DOUIN, Botanique.
DÉJARDIN, Physique.
LEMARCHANDS, Chimie industrielle.
RICHE, ☿ I., Géologie.
BONNET, ☿ I., Zoologie appliquée et Zootechnie.
ROMAN, ☿ I., Géologie agricole.
MAYET, ✱, ☿ I., Anthropologie.
PELOSSE, ☿, Sériciculture.
CLÉMENT, ☿ I., ☿, Physiologie.
DONCIEUX, ☿ I., P. C. N. supérieur.
SEYEWETZ, ✱, ☿ I., Matières colorantes artificielles.

Secrétaire

M^{me} NÉTIEU, ☿.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

MONSIEUR A, BURTIN

A MA MÈRE

*Témoignage d'affection
et de reconnaissance.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553408_0055

A MONSIEUR LE PROFESSEUR P. JOB

Ancien Elève de Polytechnique

Agrégé de l'Université

Docteur ès Sciences Physiques

Hommage respectueux et reconnaissant



PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES

ENTRE

Les Chlorures et les Bromures Alcalins en Solution aqueuse

INTRODUCTION

Parmi les états d'équilibre, la dissolution à saturation d'un solide dans un liquide est l'un de ceux qui se manifestent le plus couramment. Il a été observé et utilisé très anciennement. L'extraction du sel des eaux de la mer, la préparation du salpêtre nécessaire à la fabrication de la poudre, le lessivage des cendres des végétaux terrestres et marins ont constitué pendant des siècles toute l'industrie chimique et sont des applications de ce fait d'expérience que certains sels sont solubles dans l'eau. Mais si le fait expérimental était connu et appliqué avec succès, ses causes restaient cachées et l'on se contentait de cette formule empirique : « Plus on chauffe un mélange de sel et d'eau, plus il se dissout de sel. En faisant refroidir la solution ou en l'évaporant, le sel se dépose de nouveau. »

La réversibilité du phénomène était en somme reconnue avant que la nature de la réversibilité ait été précisée, avant même qu'on ait pu soupçonner ce qu'était un phénomène réversible.

Le premier travail d'ensemble exécuté sur la solubilité fut

l'œuvre de Gay-Lussac (1). Ce savant traça de nombreuses courbes de solubilité donnant le poids de sel dissous dans un poids donné d'eau à diverses températures. Il montra que ce poids restait identique à température fixe, que l'on partit soit du sel solide et de l'eau agités ensemble à cette température, soit d'une solution aqueuse du même sel saturée à plus haute température et ramenée à la température d'expérience en laissant se cristalliser l'excédent de sel.

Par la suite Lœwel (2) montra que chaque hydrate d'un même sel possédait une courbe de solubilité propre. On admettait autrefois qu'un liquide à une température donnée avait une capacité de dissolution déterminée pour chaque sel, ne pouvant en dissoudre plus d'un poids bien déterminé; ñe même qu'un vase d'une capacité de un litre ne peut contenir plus d'un litre d'eau sans déborder. Lœwel montra, qu'en réalité il y avait équilibre entre la solution saturée et le sel à l'état solide, hydraté ou non, et que cet équilibre dépendait des états en présence, en particulier de l'état d'hydratation du sel solide.

Le gisement de « Potasse d'Alsace » est constitué en majeure partie par un mélange de sel gemme et de sylvinite connu sous le nom de sylvinite. Si l'on examine de plus près la composition de la sylvinite (3) on s'aperçoit qu'elle renferme de petites quantités de bromures et même des traces

(1) *Ann. Ch. Ph.*, t. 9, 1819, p. 296.

(2) *Ann. Ch. Ph.*, t. 33, 1857, p. 334; t. 37, 1857, p. 155.

(3) *Bull. Soc. Ch. Mulhouse*, sept. 1924. Horst. Note sur la constitution de la sylvinite.

Mlle Ellen Gleditsch. Contribution à l'étude des isotopes sur le poids atomique du Cl. dans les sels de potasse. *Laboratoire Université Oslo*, 1926.

Le Cl contenu dans les sels d'Alsace possède le même poids atomique que le Cl d'origine marine. Il n'y a pas de variation dans la proportion des isotopes du Cl qui se trouve dans les couches différentes des sels de Wittelsheim. Le poids atomique du Cl est 35,46.

Revue Scient., t. 57, 1919, p. 226. Les stocks mondiaux de potasse et l'évolution des sels potassiques à la surface de la Terre. — D'après C. Matignon, le stock de potasse accumulé dans une épaisseur de 1 m. de l'écorce terrestre est de l'ordre de 39×10^{12} tonnes de K₂O.

Pour le gisement alsacien, le stock de potasse de la couche supérieure est de l'ordre de $3,23 \times 10^8$ tonnes de K₂O. La potasse contenue dans les deux couches correspondrait, avec la composition des mers actuelles à une évaporation de $1,3 \times 10^3$ Km³, soit 1/3.000^e du cube de la Méditerranée. Le gisement alsacien peut assurer la con-

d'iodures (1). Comme le travail industriel se fait d'une manière cyclique, ces substances s'accumulent dans les eaux mères qui dissolvent continuellement de nouvelles charges de minerais. L'industrie des sels de potassium est donc dominée par la question des équilibres entre solutions et sels et du déplacement de ces équilibres par variation de température.

Depuis plus d'un an, une industrie nouvelle a pris naissance dans le bassin alsacien; la matière première n'est pas la sylvinite elle-même mais l'eau mère qui contient les sels dissous : c'est l'industrie du brome basée sur la vieille méthode du déplacement des bromures par le chlore, employée pour la première fois avec succès par Balard (2).

On pouvait se demander, si la perte en bromure des eaux-mères ne modifierait pas les équilibres existant entre les solutions et les sels alcalins.

Les essais que l'on peut faire avec la sylvinite n'ont pas d'intérêt, en raison de la faible teneur en bromure, et de la grande quantité de schiste qu'elle contient. Il est donc plus utile d'étudier quelques systèmes relativement simples, à trois ou quatre constituants indépendants.

Ces études présentent à la fois un intérêt scientifique et industriel.

*
**

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon.

Qu'il me soit permis de dire à M. le Professeur P. Job que

sommation mondiale actuelle pendant près de 300 ans, il ne représente en potasse que 1/25^e du gisement allemand.

Notes sur les gisements de potasse étrangers :

Gisement italien, de Dallol (Érythrée). *Gazz. Chim. Ital.*, t. 48, 1918, p. 2, par Giua.

Gisement espagnol, de Suiza (Catalogne). *La Nature*, août 1916, p. 105.

Gisement polonais, de Solikamsk et de Stebink. *Ind. Chim.*, février 1917, p. 80.

Gisement américain (Texas-Nbraska). *Ind and Eng. Chem.*, t. 15, 1923, p. 159-494; t. 16, 1924, p. 192.

Gisement allemand. *Revues-Kali*.

(1) *Bull. Soc. Ch.*, Cornec et Groh, t. 31, 1922, p. 846.

(2) *Ann. Ch. Ph.*, Balard, t. 32, 1826, p. 337.

je sens tout le prix de l'honneur qu'il m'a fait en m'acceptant dans son laboratoire. Je lui en exprime mes remerciements sincères et lui renouvelle ma profonde reconnaissance pour son aide précieuse et pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je tiens à adresser également à M. le Directeur V. Grignard, membre de l'Institut, mes hommages respectueux, et à lui témoigner ma vive gratitude pour l'accueil cordial qu'il m'a réservé. Les relations de bonne camaraderie que j'ai entretenues avec ses nombreux collaborateurs me laisseront le plus agréable souvenir.

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DES METHODES EXPERIMENTALES

Je me suis adressé à la méthode bien connue des solubilités qui a été appliquée avec succès dans des cas analogues par de nombreux chercheurs, en particulier par Van t'Hoff et ses élèves.

On met en présence d'un volume d'eau connu des quantités déterminées des deux sels, dans des proportions telles que la solution reste toujours saturée tout au moins par rapport à l'un des sels ou à une combinaison cristallisée de ces sels. Après agitation à température constante, le solide et la solution sont séparés, puis analysés. En faisant varier les concentrations, de zéro à l'infini, d'abord de l'un des deux sels composants en présence d'un excès de l'autre, puis de celui-ci en présence d'un excès du premier, on obtient toutes les solutions saturées possibles à la température choisie, et les solides qui sont en équilibre avec ces solutions.

Entre certaines limites de température et de composition de la solution, il n'existe qu'un seul précipité cristallin en présence de cette dernière; de sorte qu'on a affaire à un système trivariant. La loi des phases s'exprime par la relation :

$$v = c + 2 - \varphi$$

$c = 3$ (les deux sels employés et l'eau).

$\varphi = 2$ (une phase liquide et une phase solide).

Ce système peut être représenté par une fonction de trois variables :

$$f(T, a, b) = 0$$

de la température, et de la concentration a et b des deux sels dans les solutions saturées. Géométriquement une fonction de trois variables représente une surface que l'on appelle « domaine » du précipité. Pratiquement ces surfaces se confondent souvent avec des plans qui se coupent suivant des droites formant les limites des domaines qu'elles séparent. Le long de ces droites le système est divariant :

$$c = 3.$$

$\varphi = 3$ (soit la solution et deux précipités).

Aux points anguleux, où deux courbes de solubilité se coupent, le système est monovariant :

$$c = 3.$$

$\varphi = 4$ (la solution et trois précipités).

DESCRIPTION ET EMPLOI DES APPAREILS (1)

Pour réaliser expérimentalement cette étude j'ai utilisé :

- 1° Un thermostat;
- 2° Une éprouvette pour préparer les solutions saturées; elle est munie d'un système de fermeture et d'agitation;
- 3° Un densimètre pour prélever un volume connu de solution.

§ 1^{er}. — *Thermostat* (fig. 1).

C'est un vase cylindrique V en verre Pyrex à simple paroi. A la partie inférieure un tube T permet de réunir le vase à un ballon B contenant un liquide de point d'ébullition connu. La vapeur émise par le liquide L porté à l'ébullition au moyen d'un réchaud à gaz, passe dans le thermostat, et se condense dans le réfrigérant à reflux R.

(1) Ces appareils ont été faits à peu près sur le modèle de ceux employés par M. C. Tourneux. *Thèse Doctorat*, Paris, 1918, Combinations du Chlorure mercurique et des Chlorures alcalins, p. 6.

Une installation remarquable d'appareils thermostatiques existe dans le laboratoire de M. E. Cornec, à l'Université de Strasbourg.

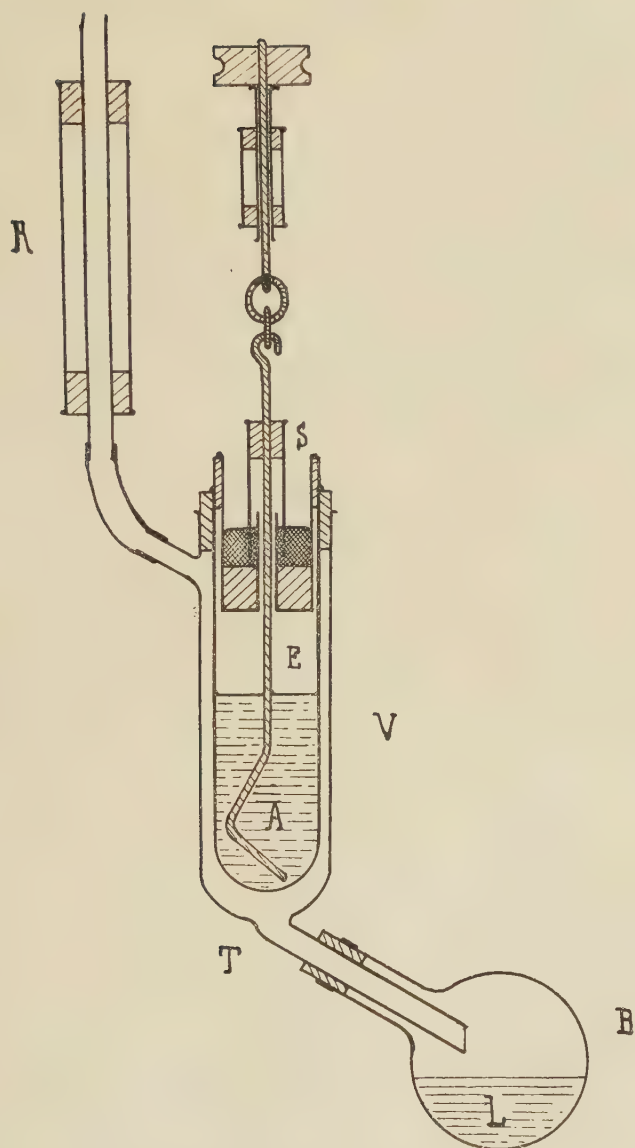


Fig. 1

Les variations de température à l'intérieur du thermostat (1) ne dépassent pas en général $0^{\circ}5$ si l'on maintient une vive ébullition.

§ II. — *Eprouvette* (fig. 1).

L'éprouvette E, également en verre Pyrex, est fixée dans le vase V au moyen d'un bouchon; elle est munie d'un système de fermeture à mercure S qui plonge entièrement à l'intérieur; de ce fait il est lui-même à la température du thermostat, et la vapeur du solvant ne peut s'y condenser.

Un agitateur A en verre coudé pénètre dans l'éprouvette. A sa partie supérieure, il est relié à l'axe de la poulie motrice au moyen de deux anneaux formant joint de cardan.

Pour les expériences faites à 0° , l'éprouvette plongeait directement dans un récipient métallique contenant de petits morceaux de glace.

§ III. — *Densimètre* (fig. 2).

Il est beaucoup plus simple de vérifier par des mesures de densités que par des analyses quantitatives si la composition des solutions est invariable.

Les prélèvements des liquides ont été faits à l'aide d'une pipette spécialement modifiée sur le modèle courant :

Le réservoir R, d'une capacité voisine de 3 cm^3 , est relié au tube d'aspiration T par l'intermédiaire d'un tube capillaire recourbé en r et r'. A la soudure on a eu soin de déterminer un élargissement brusque E du tube.

Le diamètre du tube capillaire et la longueur de la tige t sont assez petits pour que les actions capillaires maintiennent suspendue une colonne liquide de hauteur plus grande que la différence H des niveaux N et N'. Il peut arriver que pendant le remplissage une quantité de liquide pénètre dans l'ampoule E. Le liquide s'écoule jusqu'à l'entrée du tube capillaire, le niveau se fixe exactement en N.

Il est utile de porter le densimètre à une température un peu supérieure à celle de la solution à étudier afin d'éviter la cristallisation partielle du liquide au contact des parois de l'appareil.

(1) *Journal Ch. Ph.*, t. 20, 1922-1923, p. 132. Recherches sur les thermostats, par A. Tian.

J'ai utilisé quelquefois le densimètre plus simple, représenté par la fig. 3. On peut l'introduire directement dans

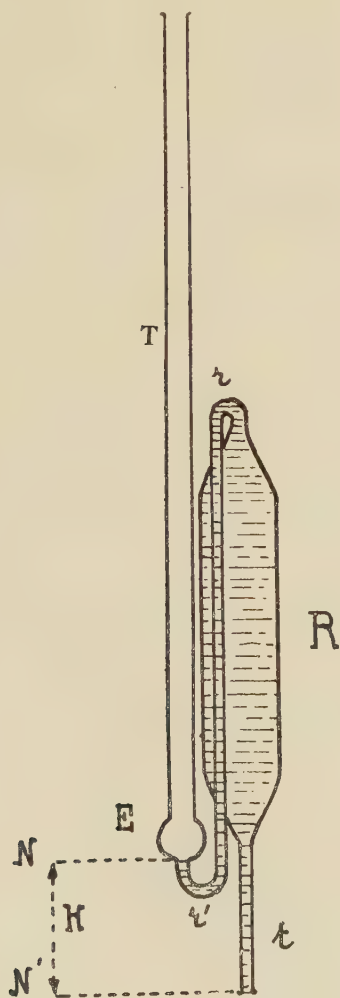


Fig. 2



Fig. 3

l'éprouvette, par un tube aménagé dans le joint à mercure (non représenté sur la figure I). La capacité du réservoir est voisine de 1 cm^3 ; la précision dans la mesure de la densité est moins grande qu'avec l'appareil précédent.

§ IV. — *Prélèvement des cristaux.*

J'ai employé quelquefois un petit ballon de verre percé à la périphérie, le diamètre est légèrement inférieur à celui de l'éprouvette E. A la partie supérieure, il est relié par un

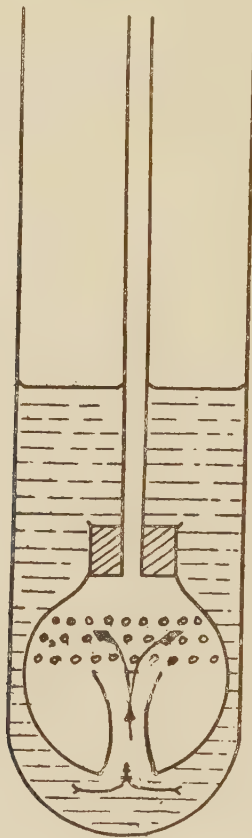


Fig. 4

bouchon de caoutchouc à une tige creuse qui se substitue à l'agitateur.

L'appareil (fig. 4) préalablement chauffé à une température légèrement supérieure à celle de la solution, est placé au voisinage du fond de l'éprouvette. On fait tourner la poulie

motrice, ce mouvement produit une ascension du liquide et des cristaux à l'intérieur du ballon. Pour essorer les cristaux il suffit de régler convenablement la longueur de la tige de suspension, de manière que le ballon soit au-dessus du niveau du liquide. Une rotation rapide élimine en quelques minutes les eaux mères qui souillaient ces cristaux. Quand la séparation n'est pas complète, il suffit de les sécher sur des feuilles de papier filtre.

Quand il y avait une quantité abondante de solides, je les ai essorés dans un creuset de Gooch.

REMARQUES RELATIVES
AU FONCTIONNEMENT DES APPAREILS

Il est utile pour la rapidité du travail de posséder plusieurs thermostats et éprouvettes. Ces appareils ne sont pas fragiles et ne demandent aucune surveillance; de plus, ils permettent d'observer à chaque instant la dissolution.

Pour ces recherches j'ai employé une série de huit appareils (1).

1	appareil p ^r	la température de 100°	point d'ébullition de l'eau
1	—	80°	— du benzène
2	—	56°	— de l'acétone
2	—	34°	— de l'éther
2	—	0°	(glace fondante).

Un petit moteur électrique de 1/8 CV, dont la vitesse de rotation est réglée au moyen de lampes à résistance, met en mouvement les agitateurs.

Il est évidemment inutile de faire des prélèvements de solution avant que les solides introduits aient été en majeure partie désagregés. On constate alors que la densité des solutions ne varie plus et que par conséquent ces solutions sont saturées.

Les durées des expériences ont été :

(1) L'ébullition des liquides inflammables était réalisée dans un bain-marie.

- à 100° de 4 heures;
- 80° de 4 à 5 heures;
- 56° de 7 à 8 heures;
- 34° de 10 à 12 heures;
- 0° de 22 à 24 heures.

METHODES ANALYTIQUES

Le nombre des analyses étant considérable (1), il est nécessaire d'utiliser des procédés à la fois rapides et précis.

Pour les métaux alcalins, les dosages gravimétriques ont été exclusivement employés; au contraire, les halogènes ont été analysés par les méthodes volumétriques.

§ I. — *Dosage du potassium et du sodium.*

Ces corps ont été dosés par la méthode au perchlorate de Schlösing-Wense (2), elle permet de faire des dosages en série exacts et rapides; c'est la méthode industrielle par excellence.

§ II. — *Dosage des chlorures.*

Dans tous les cas les chlorures ont été dosés par la méthode de Mohr (3).

§ III. — *Dosage des bromures.*

Les bromures ont été dosés par la méthode de Denigès (4) en présence de rosaniline bisulfitée et de chloroforme. A l'aide de cette méthode, une quantité de bromure ne dépassant pas 0 mmgr. 01 est encore appréciable par une teinte améthyste et un spectre d'absorption fort net. Quelquefois les dosages ont été faits avec une solution N/10 de nitrate d'argent selon la méthode de Carius.

Remarques. — 1° Souvent les corps solides n'ont pas été

(1) J'ai fait environ 120 analyses de solutions et 50 analyses de cristaux.

(2) *Analyse quantitative*. Treadwell, p. 47.

(3) *Analyse quantitative*. Treadwell, p. 665.

(4) *Comptes rendus*. Denigès et Chelle, t. 155, 1912, p. 721 et 1011.

La méthode du Docteur Bock n'est qu'une variante de la méthode de Denigès.

essorés, néanmoins il est possible à l'aide de la méthode des « restes » (1) de connaître la composition des cristaux.

La solution en équilibre est analysée, le sel solide mélangé à une proportion quelconque d'eau mère l'est également. On en déduit par calcul algébrique ou graphique la composition de la phase solide.

2° L'examen microscopique des cristaux était fait dans certains cas.

MOYEN DE RECONNAÎTRE

SOUS QUELLE FORME SE TROUVE LE BROME

L'état sous lequel le brome existe dans une solution peut se déterminer de la manière suivante : L'évaporation à sec d'une dissolution de bromure de magnésium se décompose en partie et l'on observe un dégagement d'acide bromhydrique; tandis qu'il n'en est rien d'une dissolution de bromure alcalin.

Il faut exécuter deux opérations : dans l'une on prend un volume connu de liquide dans lequel on dose la quantité totale de brome; dans l'autre, on prend le même volume de liquide que l'on évapore à siccité, le résidu sec traité par une petite quantité d'eau est évaporé. On peut admettre qu'en répétant quatre à cinq fois ces évaporations, la totalité du bromure de magnésium a été éliminée. Après redissolution du résidu dans l'eau on dose le brome qu'il renferme. Le nombre obtenu doit être inférieur au premier si le brome est uni au magnésium; dans le cas contraire il faut admettre que le brome est sous forme de bromure alcalin.

Voici quelques résultats.

Eau-mère des sels de potasse d'Alsace :

Densité : 1.236. — T. 19°;

Brome total : 0,24 %;

Après évaporation : brome trouvé : 0,23 %.

Aux erreurs d'analyse près, on peut dire que le brome est sous forme de bromure alcalin.

(1) *Zeit. Phy. Chem.* Schreinemakers, t. 11, 1893, p. 81.

Eau de la Méditerranée (1) :

Densité : 1.029. — T. 16°;

Brome total : 0,27 %;

Après évaporation : brome perdu, 0,17 % correspond à
à 0,39 % Mg Br^2 , le reste est considéré comme uni
au sodium;

Brome restant : 0,10 %, correspond à 0,12 % Na Br .

(1) Cet échantillon provenait des environs de Cette; voici sa composition, pour 100 gr. de sels :

Na Cl	77,44
Mg Cl^2	9,46
Mg SO^4	6,52
Ca SO^4	3,32
K Cl	1,32
$\text{K}^2 \text{SO}^1$	1,20
Mg Br^2	0,51
Na Br	—
Ca Co^3 et divers	0,24

Les eaux des mers fermées comme la Mer Caspienne (dépôt important de sel de potasse sur la côte Est, baie de Kara-Boughaz) ont une composition différente.

Les eaux de la Mer Morte renferment :

Mg Cl^2	22.000 millions de tonnes
Na Cl	11.900 —
K Cl	7.000 —
Ca Cl^2	6.000 —
Mg Br^2	980 —

La composition des eaux des lacs salés tunisiens où l'on a extrait le brome pendant la guerre, est la suivante (*Bull. Soc. Encourag.*, t. 1, 1919, p. 14):

Eaux de la Sebkha el Melah, près Zarzis :		
Degré : 27°3 B ; densité : 1.238 ; température : 21° C.		
Na Cl	158 gr. par litre	—
Mg SO^4	32	—
Mg Cl^2	141	—
K Cl	13	—
Mg Br^2	2,24	—

D'après la Carte bathymétrique des Océans en 24 feuilles, publiées par le Prince Albert de Monaco, le volume total de l'eau de mer étant 1.330 millions km^3 , on calcule que les sels de la mer, étendus sur toute la surface du globe, formeraient une couche de 47 m. 50 d'épaisseur.

On calcule que l'or des mers (5,10⁻² gr. par tonne) réparti entre les 1.500 millions d'hommes qui peuplent la Terre, assurerait à chacun d'eux un bloc d'or de 46.000 kilos.

CHAPITRE II

I. — SOLUBILITES DES SELS

De nombreuses recherches sur la solubilité des chlorures et des bromures alcalins ont été faites depuis longtemps par divers auteurs (1).

D'une manière générale, en portant suivant deux axes rectangulaires, en abscisses les températures, en ordonnées les quantités de sels dissoutes dans 100 gr. d'eau; les courbes que l'on obtient entre 0° et 100° sont sensiblement des droites. Dans le cas du bromure de sodium, la courbe est formée de deux branches; la branche inférieure s'étend de 0° à 55°, elle correspond à la solubilité du sel hydraté Na Br, 2H²O; tandis que la branche supérieure correspond à la solubilité du sel anhydre. Il y a donc un point de transition (2) au voisinage de cette température; l'hydrate est

(1) *Ann. Ch. Ph.* : Gay-Lussac, t. 11, 1819, p. 296; Berthelot, t. 29, 1883, p. 345; de Coppet, t. 30, 1883, p. 411.

Comptes Rendus : Margueritte, t. 38, 1854, p. 305; Berthelot, t. 76, 1873, p. 1112; Etard, t. 98, 1884, p. 993, 1276, 1433; Le Chatelier, t. 118, 1898, p. 709.

Bull. Soc. Ch. : Etard, t. 2, 1889, p. 732; Pawlewski, t. 22, 1899, p. 689.

Rec. Trav. Ch. Pays-Bas : Van Deventer, t. 11, 1892, p. 54.

Zeit. anorg. Chem. : Richards, Joss Meyer, t. 21, 1899, p. 79; Meusser, t. 44, 1905, p. 80.

Ber. Chem. Gesell. : Precht et Wittgen, t. 14, 1881, p. 1673; t. 15, 1881, p. 1271.

(2) Méthodes physiques appliquées à la Chimie, par P. Job (Doin, éditeur, 1926). Détermination de la température de transition, p. 199. Ce que l'on observe est une température de transition commençante.

plus soluble que le sel anhydre (1). Il en résulte qu'une solution saturée de sel anhydre est sursaturée par rapport au sel hydraté.

II. — VARIATION DE LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION DU BROMURE DE SODIUM EN PRESENCE DE QUELQUES SELS

Les expériences faites dans le thermostat précédemment décrit (2) montrent que lorsqu'on ajoute un ou plusieurs sels à un mélange d'eau et de bromure la température de transition diminue. Ainsi, en ajoutant par petites portions du bromure de potassium, on observe, après chaque addition, un léger abaissement de la température; puis il arrive un moment où cette température reste fixe, même en ajoutant de nouvelles quantités de sel. Dans ce cas, l'abaissement a été de : $1^{\circ}6$.

Avec du chlorure de sodium, l'abaissement a été de : $0^{\circ}4$.

En ajoutant un troisième sel, par exemple du bromure de potassium, au mélange : eau, bromure et chlorure de sodium, on observe que la température s'abaisse un peu, puis se fixe de nouveau. Dans ce cas, l'abaissement total a été de : $3^{\circ}4$.

Si l'on intervertit l'ordre d'addition des sels, on observe encore le même abaissement.

Les phases solides qui forment ces systèmes sont identiques, il en résulte que les températures sont les mêmes dans les deux cas.

En ajoutant du chlorure de potassium dans le mélange : eau, bromure et chlorure de sodium, l'abaissement total a été de : $2^{\circ}1$. Mais en intervertissant l'ordre d'addition des sels, on observe un autre abaissement de : $4^{\circ}2$.

(1) *Zeit. Phy. Chem.*, Krickmeyer, t. 21, 1896, p. 53.

(2) Il est possible de faire ces expériences à une température un peu inférieure à celle de la température de transition. Il suffit de régler convenablement l'ébullition du liquide thermostatique et de fermer l'orifice du réfrigérant lorsque l'ébullition commence.

On peut admettre, dans le 1^{er} cas il y a formation de cristaux mixtes et dans le 2^e cas il y a une double décomposition. Les phases solides étant différentes, les températures le sont également. Ces résultats ne constituent pas une preuve qu'il y a eu une double décomposition au sein de la solution; mais ils sont en faveur de cette hypothèse.

Il résulte de ces expériences que la température de transition du bromure de sodium varie peu quand on ajoute divers sels, en particulier ceux que l'on trouve dans la sylvinite, tels que : chlorure, bromure de potassium et chlorure de sodium.

CHAPITRE III

EXPOSE GENERAL DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les systèmes ternaires

H²O, K Cl, K Br

H²O, Na Cl, Na Br

H²O, Na Br, K Br

ont été étudiés aux températures de 0°, 34°, 56°, 80° et 100°. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux et les graphiques qui les accompagnent.

Les solubilités sont exprimées en gr. pour 100 gr. de solution et quelquefois en gr. pour 100 gr. d'eau.

Les compositions des solutions saturées (traits pleins) et les compositions des solides extraits de ces solutions (traits en pointillé) sont représentées dans un système de coordonnées rectangulaires par les points du plan qui ont pour abscisses les concentrations en chlorure; et pour ordonnées les concentrations en bromure.

Les points figuratifs des solides analysés sont reliés aux points figuratifs des solutions d'où ils proviennent par des traits fins en pointillé. Ce mode de représentation graphique permet d'établir entre les courbes des cristaux et des solutions, les relations suivantes :

1° Lorsque, à un fragment de la courbe des solutions correspond point par point un fragment de la courbe des cristaux, autrement dit, lorsqu'on a des cristaux de composition variable en équilibre avec des eaux mères de composition donnée, il n'y a qu'une phase solide : c'est un cristal mixte.

2° Lorsque, à un fragment de la courbe des cristaux correspond un point de la courbe des solutions, il y a au moins deux phases cristallines : le point figuratif de la solution est un point anguleux.

I. — SYSTEMES TERNAIRES

Eau, Chlorure de potassium, Bromure de potassium

Eau, Chlorure de sodium, Bromure de sodium

Les résultats expérimentaux sont représentés dans les tableaux I-II et les graphiques 5-8 relatifs à 100° et à 34°.

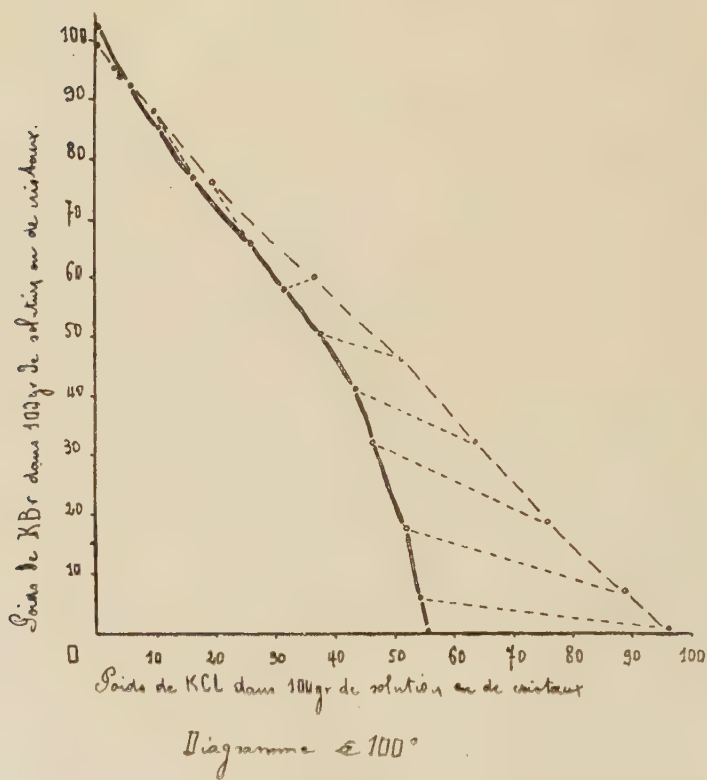


Fig. 5

Quand on met en présence d'eau, des quantités variables de chlorure et de bromure, la solution n'est, à aucun instant, saturée par rapport aux deux sels. En équilibre avec la solution et la vapeur, il y a une seule phase solide qui est

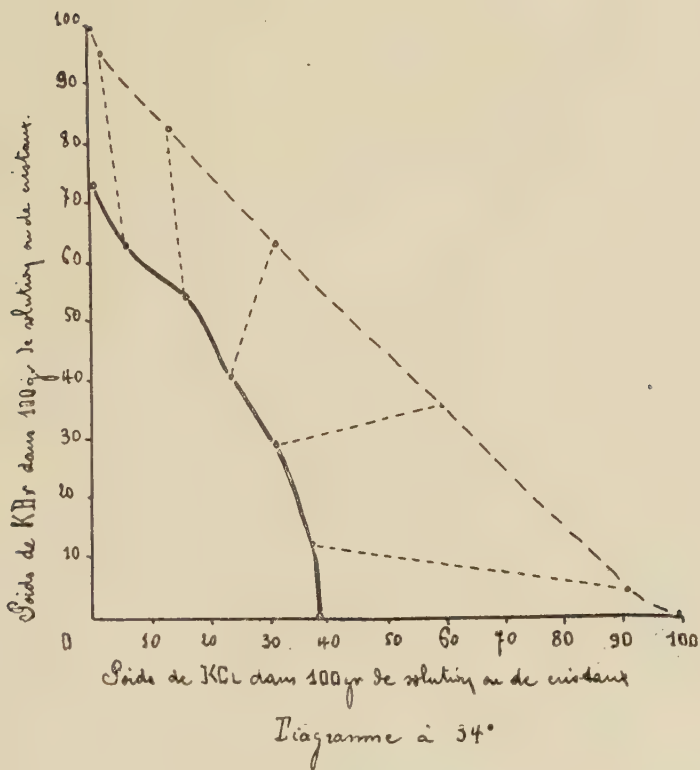


Fig. 6

un mélange isomorphe de chlorure et de bromure pouvant présenter toutes les compositions intermédiaires entre les deux sels dont on est parti. La courbe que l'on obtient pour

chaque système est continue et ne présente pas de point anguleux; ce cas ne peut se présenter que pour deux corps donnant un mélange isomorphe. La température étant déterminée et le nombre des composants indépendants étant de

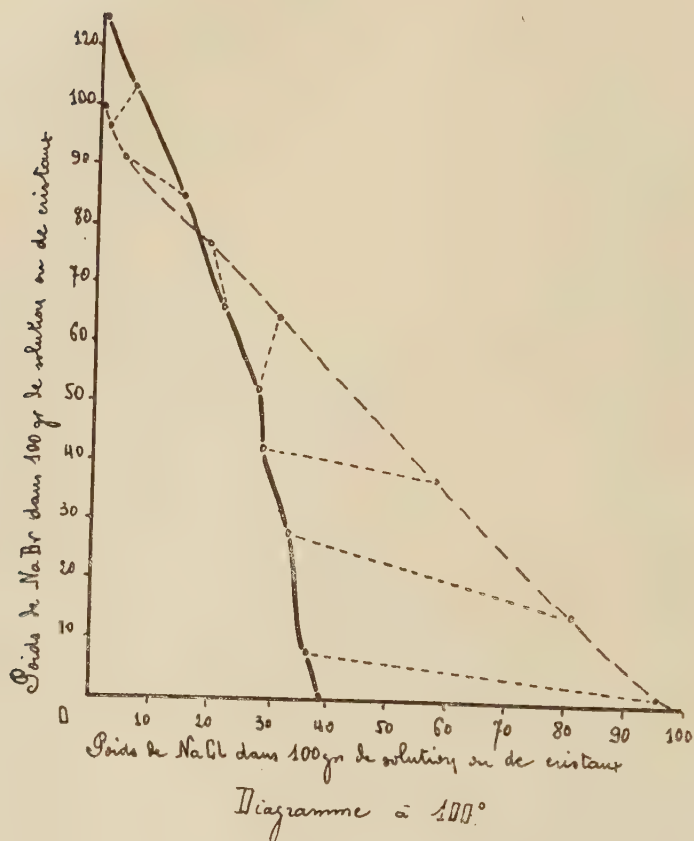


Fig. 7

trois, on a, en équilibre, toujours trois phases différentes; le degré de liberté du système est de un.

Ces cristaux mixtes formés par des corps isomorphes cons-

tituent, selon l'expression créée par Van t'Hoff, une « solution solide ». (1)

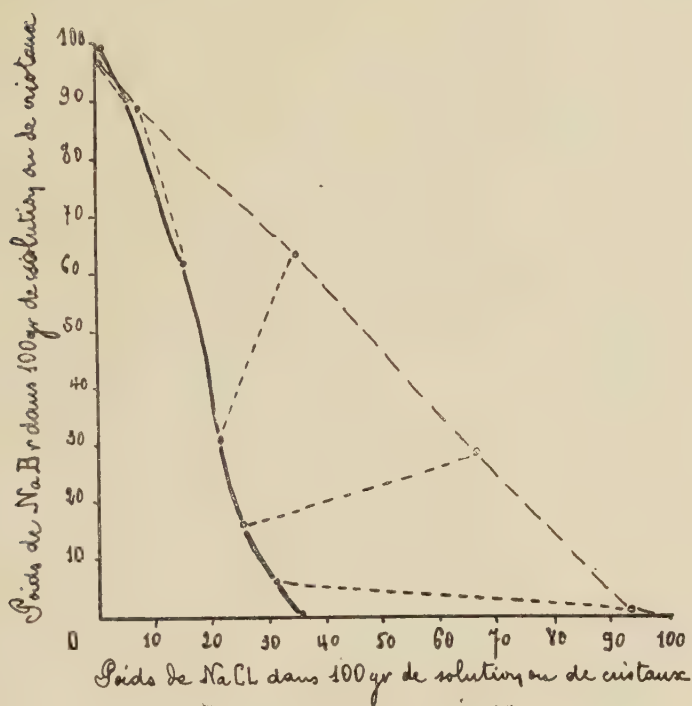


Diagramme à 34°

Fig. 8

(1) *Comptes Rendus*, t. 130, 1900, p. 908-1252. Ce système a été étudié par Ch. Touren à la température de 25°.

Atti. R. Ac. Lincei (2), t. 20, 1911, p. 473-572. Amadori et Pampolini.

Zeit. Anorg. Chemie, t. 52, 1907, p. 186. Wrzesnewsky; t. 74, 1912, p. 106, Kurnakow et Zemezuzny.

Ces divers auteurs ont obtenu par fusion un liquidus présentant un minimum très aplati.

TABLEAU I

N°	Solutions		Densité	Cristaux		Phases solides	
	K Cl	K Br		K Cl	K Br	H ² O	
Température : 100°							
1	5,6	92,2	1.371	0,88	97,8	1,3	K Cl - K Br
2	10,1	85,4	1.362	3,6	95,2	1,2	»
3	16,2	77,3	1.354	10,7	87,1	2,7	»
4	25,7	66,1	1.341	19,7	76,6	3,7	»
5	31,4	58,8	1.333	36,6	60,3	3,1	»
6	37,6	51	1.321	51,6	46,2	2,2	»
7	43,5	41,2	1.308	63,6	32,9	3,5	»
8	45,9	32,1	1.288	75,9	19,2	4,8	»
9	52,2	18,4	1.266	89,4	7,2	3,4	»
10	54,7	6,3	1.236	96,2	0,50	4	»
Température : 80°							
11	5,9	86,4	1.357	1,1	97,8	1,1	K Cl - K Br
12	11,8	78,5					»
13	18,6	64,2	1.331	11,2	86,1	2,7	»
14	26,4	56,1	1.320	19,9	78,2	1,9	»
15	37,4	38,9					»
16	44,6	27,2	1.279	76,8	18,9	4,3	»
17	49,2	18,1	1.259				»
18	50,1	6,4	1.231	94,6	1,8	3,6	»
Température : 56°							
19	6,0	73,6	1.349	2,1	96,3	1,6	K Cl - K Br
20	13,7	66,5					»
21	23,5	53,4	1.311	15,2	82,4	2,4	»
22	32,4	44,1	1.286				»
23	36,6	30,8	1.278	74,6	20,1	5,3	»
24	41,1	19,7	1.257	87,4	11,2	1,4	»
25	43,0	4,2					
Température : 34°							
30	5,5	63,7	1.331	1,8	95,6	2,6	K Cl - K Br
31	19,6	50,4		10,7	83,6	5,7	»
32	26,7	41,8	1.302	23,9	69,4	6,7	»
33	32,6	32,2	1.266	62,1	34,3	3,6	»
34	36,1	10,3	1.231	92,4	4,1	3,5	»
Température : 0°							
40	8,7	45,4					
41	16,6	31,0	1.249				»
42	25,8	12,8					

TABLEAU II

N°	Solutions		Densité	Cristaux		Phases solides
	Na Cl - Na Br			Na Cl - Na Br - H ² O		
Température : 100°						
50	5,51	103,1	1.492	1,1	97,4	1,5 Na Cl - Na Br
51	14,4	85,6	1.456	4,9	91,6	3,5 »
52	22,24	67,8	1.421	16,1	82,3	1,6 »
53	26,4	53,6	1.401	31,4	64,5	4,1 »
54	27,3	43,2	1.381	58,6	38,4	3,0 »
55	33,5	28,7	1.354	81,1	14,6	4,3 »
56	36,6	8,1	1.311	96,7	0,21	3,1 »
Température : 80°						
60	6,1	101,1	1.481	1,9	97,1	1 Na Cl - Na Br
61	14,6	79,7	1.441	6,7	91,2	2,1 »
62	23,8	54,3				
63	30,1	28,4	1.374	83,4	13,2	3,4 »
64	34,5	8,5	1.361	96,1	1,8	2,1 »
Température : 56°						
65	4,2	90,9	1.462			Na Cl - Na Br
66	8,6	84,2	1.438	2,6	95,1	2,3 »
67	16,8	69,3	1.364	8,7	89,3	2,0 »
68	19,4	61,1				
69	24,2	46,9	1.299	56,3	41,2	2,5 »
70	28,4	31,7				
71	30,1	21,2	1.281	82,2	15,6	2,2 »
72	32,1	14,2	1.272	92,1	4,8	3,1 »
Température : 34°						
80	5,6	90,1	1.446	0,16	97,4	2,5 Na Cl - Na Br
81	15,7	62,1	1.423	7,1	89,8	3,1 »
82	21,4	30,2		29,4	69,1	1,5 »
83	25,1	18,3	1.376	76,1	21,7	2,2 »
84	31,6	7,9	1.284	93,2	0,26	6,5 »
Température : 0°						
90	10,4	62,2				
91	21,5	40,1	1.382			»
92	27,1	19,8				

Les solutions solides cristallines.

Quand Mitscherlich (1), après les travaux de Romé de l'Isle, de Leblanc, de Vauquelin, sur les cristaux mixtes, découvert entre des phosphates et des arsénates alcalins cette parenté à laquelle il donna le nom d'isomorphisme, il lui assigna trois caractères :

- 1° analogie de formules chimiques (2);
- 2° ressemblance de formes cristallines;
- 3° syncrystallisation en proportion quelconque.

« Qui se ressemble s'assemble ». Tel est le principe qui régit la syncrystallisation.

D'après Retgers (3), l'analogie chimique de deux cristaux se manifeste bien plus nettement dans leur miscibilité que dans leur forme cristalline. La miscibilité en toutes proportions se rencontre presque exclusivement chez les substances tout à fait comparables au point de vue chimique.

Dans le cas des chlorures et des bromures alcalins (4), les trois caractères signalés se trouvent toujours réunis : c'est l'isomorphisme vrai (5).

(1) *Ann. Ch. Phy.*, 1820 et 1821.

(2) Il existe des anomalies : l'isomorphisme de la strontianite, Co^3Sr et de l'aragonite, Co^3Ca , ne fait pas de doute; il en est de même pour l'isomorphisme de la calcite, Co^3Ca , et de la sidérose, Co^3Fe . Mais si les formules Co^3Sr et Co^3Fe sont analogues à une troisième Co^3Ca , pourquoi ne seraient-elles pas analogues entre elles? Si elles le sont, comment les sels de strontium et de fer ont-ils des propriétés si différentes?

On pourrait multiplier les questions de ce genre, elles montrent combien serait discutable une définition de l'isomorphisme fondée sur l'analogie des formules chimiques.

(3) *Zeit. Ph. Ch.*, Retgers, t. 5, 1890, p. 461.

(4) Deux substances qui syncrystallisent sont très généralement homéomorphes, c'est-à-dire que les formes primitives des corps sont très voisines.

(5) Parfois, le remplacement isomorphique ne peut avoir lieu dans des composés trop simples : c'est ainsi que les sels ordinaires de soude et de potasse ne sont pas isomorphes, mais ils le sont dans des combinaisons plus complexes comme les aluns :



L'exemple le plus compliqué en minéralogie est sans doute celui des tourmalines qui répondent à la formule générale :



ou chaque R peut être remplacé par H, K, Na, Li, $1/2 \text{ Mg}$, $1/2 \text{ Ca}$, $1/2 \text{ Fe}$, $1/2 \text{ Mn}$, $1/3 \text{ Cr}$, $1/3 \text{ Ti}$, $1/3 \text{ Al}$, $1/3 \text{ Mn}$ (*Bull. Soc. Chim.*, 30 janv. 1926, J.-F. Durand. L'état naturel des éléments chimiques).

D'une manière générale sont isomorphes les corps qui ont la propriété, quelle que soit d'ailleurs leur constitution chimique, de cristalliser ensemble en proportion variant d'une façon continue (1).

*Rapport du Chlorure au bromure dans la solution
et dans les cristaux.*

Dans les graphiques précédents, les droites de liaison ne convergent pas vers l'origine ; cela aurait lieu

si l'on avait $\frac{y}{x} = \frac{y'}{x'}$ c'est-à-dire, si chaque solution don-

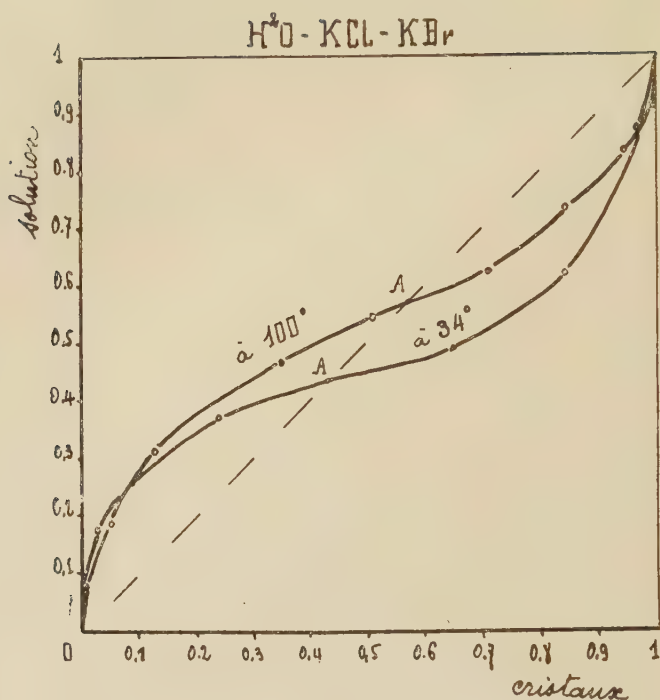
nait des cristaux de même composition.

Il n'en est point ainsi; l'addition de l'un des deux sels à la solution de l'autre enrichit plus vite la solution que les cristaux; de sorte que les droites de liaison sont au voisinage des axes presque parallèles à ces axes et changent rapidement de sens dans la région moyenne, la composition des cristaux varie alors très rapidement.

Le tableau suivant indique la variation simultanée de la composition des cristaux et de la composition des solutions.

	$\frac{y'}{x' + y'}$ (cristaux)	$\frac{y}{x + y}$ (solution)	
	varie de	varie de	
à 100°	0,003 à 0,99	0,06 à 0,91	} H ² O, K Cl, K Br
34°	0,03 à 0,97	0,16 à 0,88	
à 100°	0,001 à 1	0,11 à 0,91	} H ² O, Na Cl, Na Br
34°	0,006 à 1	0,10 à 0,91	

(1) *Comptes Rendus*. Le Chatelier, t. 118, 1894, p. 350.
Bull. Soc. Ch. Landrieu, t. 33, 1923, p. 697.



Dans cette variation des droites de liaison, il y en a une qui passe par l'origine; une seule solution donne des cristaux mixtes de même composition.

On peut représenter plus commodément ces variations simultanées de composition au moyen d'un graphique carré.

On porte en abscisses la composition $\frac{y'}{x' + y'}$, en molécules-grammes, des cristaux; et en ordonnées la composition $\frac{y}{x + y}$, en molécules-grammes, des solutions. Si les deux

variations étaient concordantes, la courbe se réduirait à la diagonale. Or, dans chaque cas, la courbe réelle en est notablement différente; elle part tangentiellement à l'axe verti-

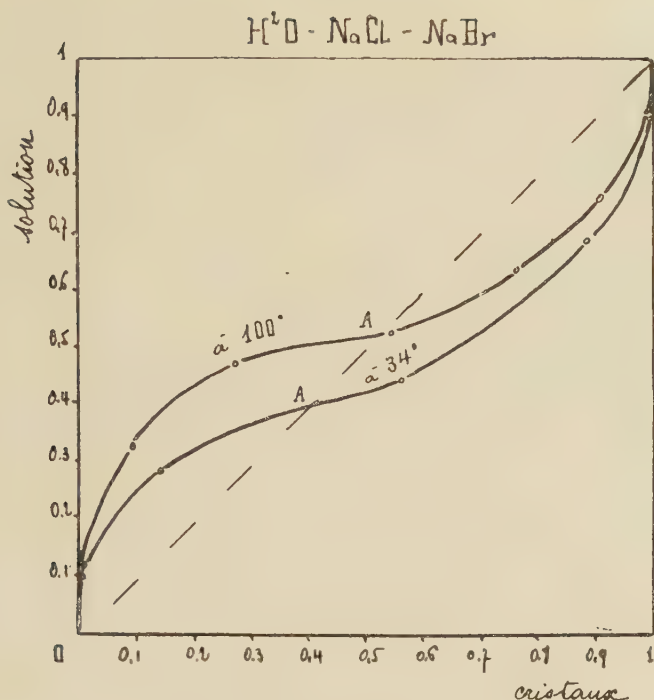


Fig. 10

cal pour aboutir tangentiellement au côté opposé du carré. Une partie de la courbe se trouve à droite de la diagonale, l'autre partie se trouve à gauche. En A les cristaux et la solution ont le même rapport entre le chlorure et le bromure (1).

Au-dessous de A, la solution vis-à-vis des cristaux est plus riche en chlorure; au-dessus de A, la solution vis-à-vis des cristaux est moins riche en chlorure (2). La courbe est toujours continue, cela prouve que la miscibilité des deux sels est complète.

Les tableaux I-II et les graphiques 9-10 indiquent les résultats obtenus.

(1) C'est un point « indifférent », Van't Hoff, *loc. cit.*

(2) *Atti. R. Ac. Leinci*, t. 20, 1911, p. 572. Amadori et Pampanini ont trouvé à 25° une solution pour laquelle le rapport du chlorure au bromure est le même dans la solution et dans les cristaux.

II. — SYSTEME TERNAIRE

Eau, Bromure de potassium, Bromure de sodium

Les compositions des solutions saturées ont été calculées par rapport à 100 gr. d'eau; elles sont rassemblées dans le tableau III, pages 40-41.

A chaque température, la courbe de solubilité de ce système est formée de deux branches. L'une AE est relative aux solutions saturées de KBr, l'autre BE est relative aux

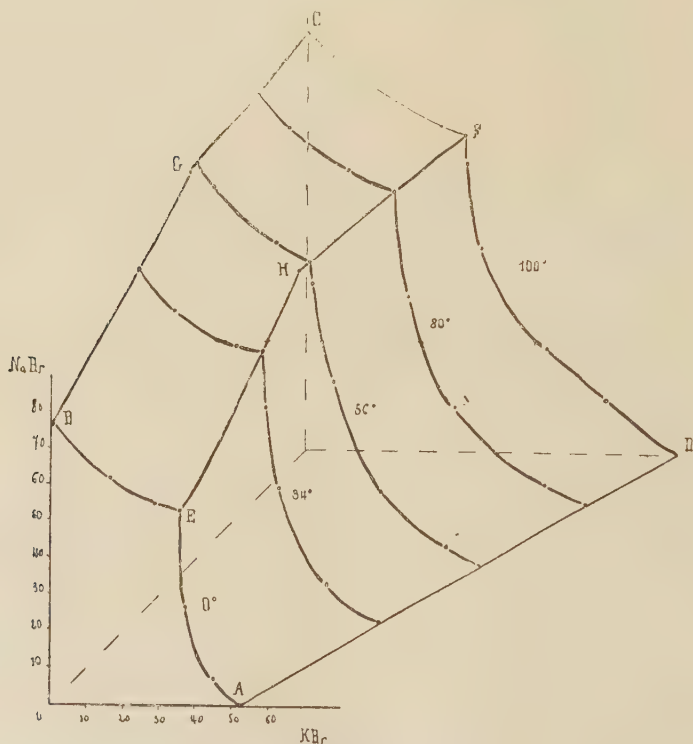


Fig. 11

solutions saturées de Na Br; leur intersection représente la solution saturée des deux sels. La composition de cette solution ne change pas lorsqu'on ajoute l'un ou l'autre des sels : c'est une solution constante. La surface de cristallisation est représentée dans l'espace en perspective cavalière (fig. 11). On porte, suivant trois axes rectangulaires : la concentration en K Br, la concentration en Na Br et la température. Cette surface est formée de trois nappes d'étendues inégales : la grande nappe A E F D correspond aux solutions saturées de K Br, et les deux nappes plus petites E B G H, G H F C, relatives aux solutions saturées de bromure de sodium hydraté et anhydre. Les droites A D et B G C représentent respectivement les solubilités de K Br seul, et de Na Br seul, dans l'eau aux diverses températures; la droite E H F correspond aux solutions constantes. Les isothermes de solubilité sont les intersections de la surface de cristallisation par des plans parallèles au plan A E B.

Suivant les courbes E H, H F, H G qui limitent les trois nappes, on a des solutions en équilibre avec deux phases solides :

K Br — Na Br, $2H^2O$	pour E H
K Br, Na Br	pour H F
Na Br, $2H^2O$ — Na Br	pour G H

Il en résulte qu'au point H on a une solution en équilibre avec les trois sels solides : K Br, Na Br, Na Br. $2H^2O$. C'est le point de transition du bromure de sodium en présence du bromure de potassium.

A température constante, la solubilité des sels est diminuée (fig. 12). Cette diminution de solubilité des deux sels se fait irrégulièrement aux diverses températures.

A 0° , la diminution de solubilité est sensiblement la même pour les deux sels. A 100° , K Br diminue la solubilité du Na Br; de même Na Br diminue, plus considérablement, la solubilité du K Br. Les courbes représentant les solubilités simultanées des deux sels changent de direction au voisinage de 54° . A cette température, la solubilité de K Br passe par un minimum.

A température constante, une solution saturée de K Br

précipite par addition de Na Br solide ou par addition d'une solution saturée de Na Br.

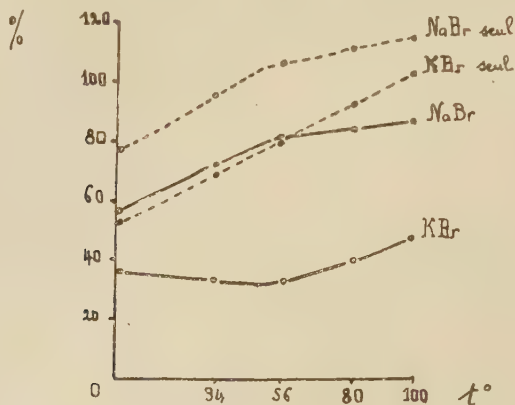


Fig. 12

Par refroidissement d'une solution saturée des deux sels de 100° à 50°, de 50° à 20°, on obtient deux dépôts dont les masses vont en décroissant; la proportion de bromure de sodium faible à haute température, augmente quand la température diminue, le pourcentage de bromure de potassium est faible.

	poids %	teneur en K Br
de 100° à 50°.....	87,1	9,41
de 50° à 20°.....	26,9	4,8

L'étude des équilibres entre les bromures de potassium et de sodium en solution aqueuse a montré qu'il ne se formait ni sel double, ni cristaux mixtes.

Densité des solutions saturées

Les courbes de la fig. 13 représentent les densités des solutions saturées en fonction de la température.

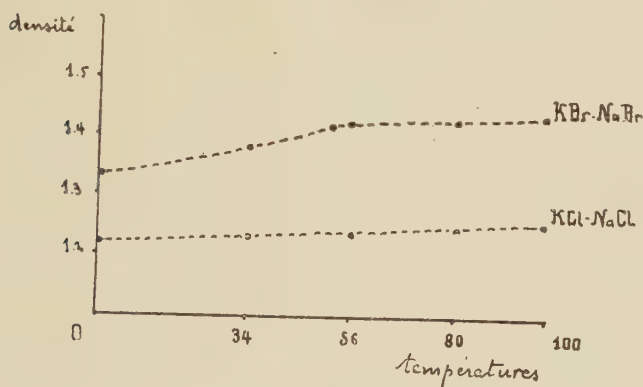


Fig. 13

Pour les solutions saturées de KCl et de NaCl, la courbe croît régulièrement et lentement de 0° ($d=1,232$) à 100° ($d=1,260$).

Dans les cas des solutions saturées de NaBr et de KBr, la courbe est formée de deux branches. L'une correspond aux solutions saturées de NaBr, $2H^2O$ et de KBr de 0° ($d=1,338$) à 54° ($d=1,432$). L'autre correspond aux solutions saturées de NaBr et de KBr de 54° à 100° ($d=1,441$).

Il est curieux de constater qu'au-dessus de 54° la densité des solutions saturées augmente très peu avec la température.

TABEAU III

Composition des solutions saturées

N°	Pour 100 gr. d'eau				Densité	Phases solides
	K Cl	Na Cl	K Br	Na Br		
Température : 100°						
				115		Na Br
100			8,2	102,4	1.429	»
101			24,2	96,7	1.433	»
102			36,4	89,2	1.437	»
103			43,1	86,4	1.441	K Br-Na Br
104			44,2	78,7	1.434	K Br
105			48,6	57,4	1.401	»
106			66,5	27,3	1.386	»
107			81,6	16,1	1.367	»
			102			»
350	35	25			1.258	K Cl-Na Cl
200	30.2	24.6	13.6		1.288	Cristaux mixtes
201	25.5	24.0	22.7		1.296	»
202	12.1	28.4	40.6		1.317	»
300		30.1	46.2	14.3	1.326	»
301		22.2	44.5	26.2	1.342	»
302		14.1	39.4	56.1	1.361	»
303		4.4	38.1	76.4	1.392	»
Température : 80°						
				112		Na Br
110			9.2	102.2	1.429	»
111			24.3	89.4	1.433	»
112			38.7	84.7	1.493	H Br-Na Br
113			39.2	81.4	1.434	K Br
114			42.4	56.1	1.427	»
115			54.6	25.8	1.401	»
116			78.1	5.6	1.391	»
			92			»
351	30	26.5			1.248	K Cl-Na Cl
205	18.2	22.8	36.2		1.310	Cristaux mixtes
206	8.1	24.8	59.1			»
305		18.1	41.2	30.1	1.346	»
306		27.2	32.4	19.2		»

TABLEAU III (suite)
Composition des solutions saturées

N ^{os}	Pour 100 gr. d'eau				Densité	Phases solides
	K Cl	Na Cl	K Br	Na Br		
Température : 56°						
				106		Na Br
120			5.4	101.4	1.422	"
121			21.7	86.2	1.426	"
122			33.2	82.6	1.432	K Br - Na Br
123			33.6	76.7	1.425	K Br
124			37.4	49.4	1.417	"
125			51.7	12.3	1.398	"
126			69.1	4.6	1.381	"
			81			"
352	23	27.5			1.243	K Cl - Na Cl
210	14.1	25.2	28.7		1.262	Cristaux mixtes
310		13.7	34.7	51.6		"
311		11.2	39.8	46.2	1.322	"
312		4.3	41.6	39.1		"
Température : 34°						
				100		Na Br
130			9.4	84.1	1.374	"
131			29.1	75.7	1.379	"
132			34.3	73.5	1.383	K Br - Na Br
133			35.5	58.4	1.364	K Br
134			40.2	36.6	1.351	"
135			52.6	9.3	1.346	"
			73			"
353	16.4	29			1.229	K Cl - Na Cl
215	14.1	24.6	22.1		1.238	Cristaux mixtes
216	7.9	21.1	39.9		1.226	"
217	3.1	17.7	46.2			"
315		26.2	37.1	16.2	1.284	"
316		27.4	33.4	26.7	1.292	"
317		11.2	21.1	37.1		"
Température : 0°						
				77		Na Br
140			15.2	61.1		"
141			29.1	54.4	1.334	"
142			36.3	53.8	1.338	K Br - Na Br
143			37.7	26.2		K Br
144			44.6	7.3	1.306	"
			52			"
354	10	31				K Cl - Na Cl
220	8.2	23.7	18.4			Cristaux mixtes
221	5.4	19.5	33.6			"
320		8.7	29.4	12.4		"
321		5.2	33.7	47.7		"

CHAPITRE IV

COUPLE DE SELS RECIPROQUES EQUILIBRE EN MILIEU HETEROGENE

Considérons les deux sels KCl , $NaBr$ et mettons-les en présence d'eau; il va se faire, entre ces sels et les sels $NaCl$, KBr , qu'ils peuvent donner par double décomposition, un équilibre représenté par la réaction réversible et par conséquent limitée



Il y a 4 corps et l'eau, mais entre ces 5 corps, l'équation établit une relation, ce qui limite à 4 le nombre des constituants indépendants.

$$(4 + 2) - \varphi = 1$$

$$\varphi = 5$$

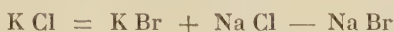
1 phase liquide, 1 phase gazeuse et 3 phases cristallines, les 3 sels solides qui règlent la composition de la solution. Au moment de l'équilibre, la loi d'action de masse appliquée donne la relation :

$$K = \frac{C_{KCl} \cdot C_{NaBr}}{C_{NaCl} \cdot C_{KBr}} \quad (1)$$

dans laquelle C exprime la concentration des divers sels.

Les 4 corps qui jouent ici un rôle effectif peuvent être

considérés comme un tout bâti au moyen de 3 composants. Par exemple : K Cl peut-être considéré comme formé par le K Br et le Na Cl avec élimination de Na Br.



Si K Cl est corps de fond (1), sa concentration est constante; à une température déterminée la loi d'action de masse donne :

$$K' = \frac{C_{\text{Na Br}}}{C_{\text{Na Cl}} \cdot C_{\text{K Br}}} \quad (2)$$

On déduit de (1) et (2)

$$K' = K \cdot C_{\text{K Cl}}$$

La composition d'une solution faite à partir de 4 sels se ramène immédiatement à 3, car on peut supposer que l'un des 2 couples conjugués a éprouvé la double décomposition jusqu'à ce que seul subsiste le sel en excès.

Considérons toutes les combinaisons possibles des sels trois à trois :

- | | |
|------------------------|------------------------|
| (1) K Cl, K Br, Na Cl | (2) Na Cl, Na Br, K Br |
| (3) K Cl, Na Cl, Na Br | (4) Na Br, K Br, K Cl |

La loi des phases appliquée à l'une quelconque des 4 combinaisons indique que chaque système est formé de 4 composants indépendants — l'eau et les trois sels — il est partagé en 2 phases — phase liquide et phase solide. Il est donc quadrivariant. Si l'on se donne la pression et la température, la constitution de la solution en équilibre avec la phase solide n'est pas complètement déterminée; il faudra joindre les valeurs de deux des concentrations. On connaîtra seulement la valeur que doit avoir la troisième concentration pour qu'il y ait équilibre.

La possibilité simultanée de Na Cl, K Br (1) ou (2), d'une part, et du système réciproque K Cl, Na Br (3) ou (4), d'autre part, n'est donnée que pour une température déterminée; tandis que si les 4 sels peuvent exister à l'état stable

(1) Bodenkörper, *loc. cit.*

en présence les uns des autres, ils le pourront encore au contact d'une solution où il sont tous saturés. Les conditions sont :

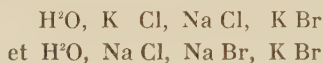
Saturation en K Cl	$C_K \cdot C_{Cl} = C^2_{KCl}$ (produit de solubilité)
— Na Br	$C_{Na} \cdot C_{Br} = C^2_{NaBr}$
— Na Cl	$C_{Na} \cdot C_{Cl} = C^2_{NaCl}$
— K Br	$C_K \cdot C_{Br} = C^2_{KBr}$

Les deux systèmes réciproques de sel ne sont possibles qu'à la température pour laquelle :

$$C_{KCl} \cdot C_{NaBr} = C_{NaCl} \cdot C_{KBr}$$

L'un des systèmes se transformera donc en l'autre et c'est celui pour lequel le produit des solubilités est le plus petit qui sera stable vis-à-vis de l'autre. Dans le cas actuel, c'est le couple Na Cl — K Br qui est stable (1).

J'ai étudié les deux systèmes quaternaires :



qui renferment le couple stable.

(1) De nombreuses recherches ont été faites avec des couples de sels n'ayant pas d'ions communs :

Ch. Ind., 7^e série, 1922, p. 206, Rengade.

Comptes Rendus, t. 171-172, années 1920-1921, Raveau.

Traité de Chimie générale, t. 2, p. 230, Nernst.

Essai de mécanique chimique, t. 2, p. 702, Berthelot.

Ann. des Mines, t. 13, 1888, p. 299. Équilibres dans les dissolutions. Le Chatelier. — T. 9, 1906, p. 220 et 412. Action mutuelle de 2 sels. Chesneau.

Ann. Ch. Phy., t. 37, 1853, p. 198. Malaguti a indiqué une méthode pour déterminer la solubilité de 2 sels n'ayant pas d'ions communs. On verse le mélange des solutions aqueuses des 2 sels, dans un grand excès d'alcool. Si sur les 4 sels présents à l'équilibre, il y a 2 sels insolubles dans l'alcool; l'analyse du précipité permet de déterminer la proportion des sels du premier couple transformée en ceux du couple opposé. Cette méthode d'analyse, en milieu homogène, n'est pas toujours exacte (voir *Thèse*, M. Lemarchands, Recherches sur les phénomènes d'entraînement, Lyon, 1926, p. 111).

Sitzungsberichte der Berliner Akademie, 1898, p. 387. Van t'Hoff et Saunders ont étudié des systèmes formés de 4 et 5 constituants, avec 2 phases: à pression et à température constantes, la solution étant saturée par rapport à l'un des sels. En particulier, ils ont étudié le système H^2O , K Cl, $Mg \ Cl^2$, $Na^2 \ SO^4$, la solution étant saturée de Na Cl. Cette condition était assurément remplie dans les circonstances où se sont formés les dépôts salins.

MODES DE REPRÉSENTATION GRAPHIQUE

§ 1^{er}. — *Octaèdre régulier de Van t'Hoff* (1)

On porte respectivement sur les 4 arêtes d'un octaèdre régulier OA, OB, OC, OD, les quantités de K Cl, Na Cl, Na Br, K Br, dissoutes dans 100 gr. d'eau (fig. 14 et 15).

Les solubilités sont représentées de la façon suivante :

1° Pour les sels seuls, par des longueurs portées sur les axes ou sur les arêtes de l'octaèdre;

2° Pour deux sels ayant un ion commun, le point figuratif de la solution est dans le plan commun aux deux axes relatifs à chacun de ces sels, il est donc sur l'une des faces de l'octaèdre;

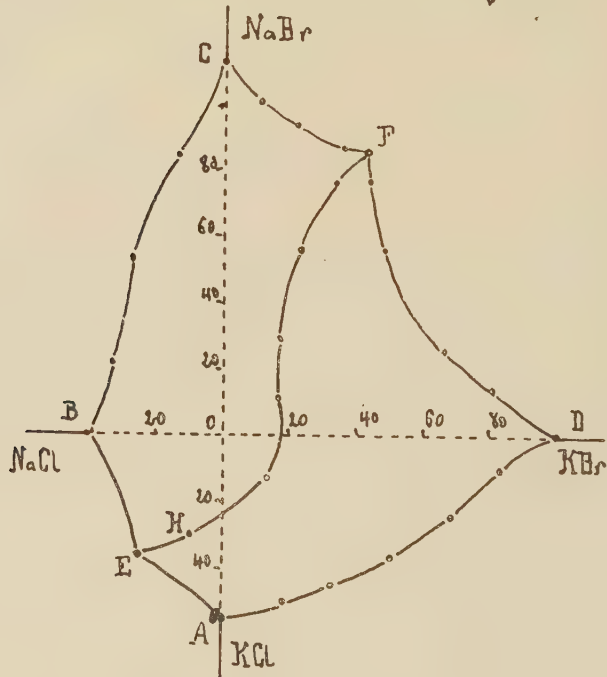
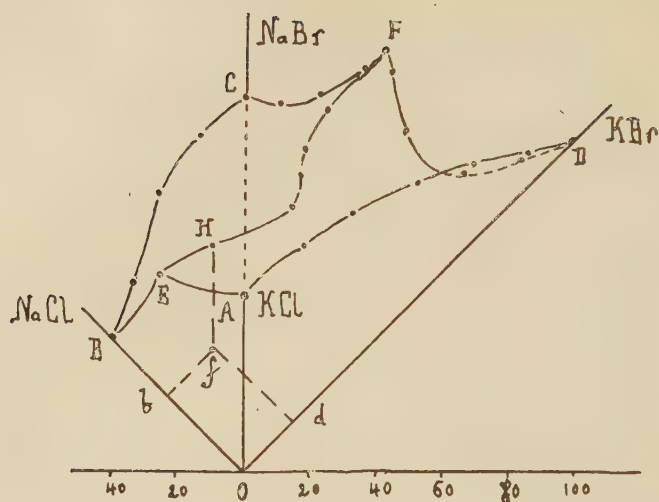
3° Pour les solutions contenant trois sels il est à l'intérieur de l'octaèdre.

Par exemple, pour la triade suivante : K Cl, Na Cl, K Br, les quantités de K Cl et de Na Cl sont portées respectivement suivant les axes OA, OB, on obtient le point E (solution saturée).

Pour représenter le point H (solution contenant les trois sels), on porte sur OD la quantité K Br soit Od, puis sur OB la quantité de Na Cl, soit Ob; on trace d f parallèle à OB et b f parallèle à OD, enfin on porte la quantité de K Cl en fH parallèle à OA; le point H exprime la composition de la solution.

Si l'on porte ainsi toutes les données expérimentales suivant les axes chaque résultat sera représenté par un point. L'ensemble de tous ces points est donné en projection horizontale dans la figure supérieure et en projection verticale dans la figure inférieure.

(1) *Zeit. Phy. Chemie.* Van t'Hoff, t. 13, 1894, p. 459.



temperature 100°

Fig. 14

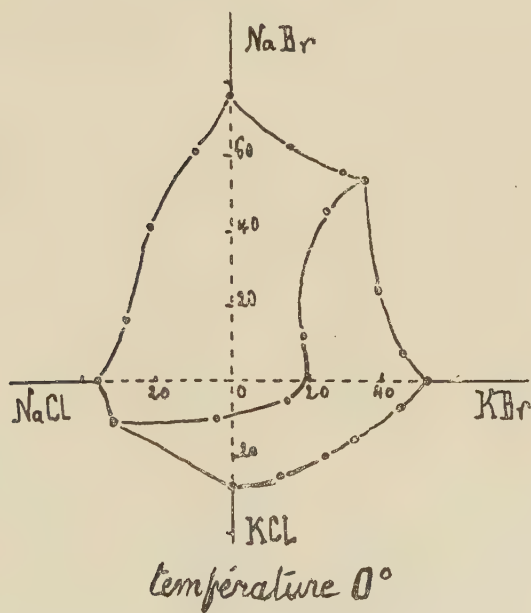
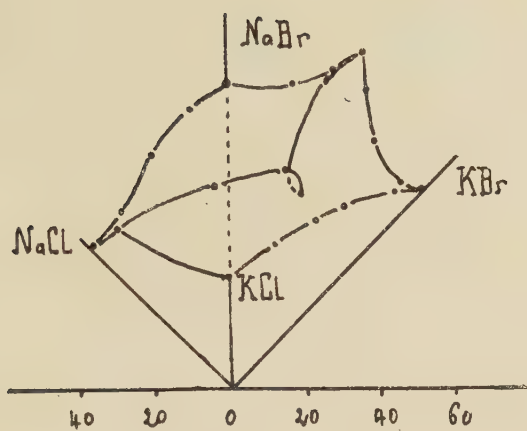


Fig. 15

§ II. — *Diagramme carré* (1)

La composition d'un mélange de 4 sels réciproquement transformables, peut-être représentée en portant en abscisses les ions métaux, en ordonnées les ions acides. Il y a nécessairement égalité entre les ions de deux espèces : la somme des abscisses sera toujours égale à la somme des ordonnées.

Dans le cas actuel, on portera en abscisses les molécules

K

grammes d'éléments alcalins $x = \frac{\text{K}}{\text{K} + \text{Na}}$; et en ordon-

Br

nées les molécules-grammes d'éléments acides $y = \frac{\text{Br}}{\text{Cl} + \text{Br}}$

Pour les solutions saturées, le point défini par x et y sera affecté d'un indice m , égal au rapport du nombre des molécules d'eau contenues dans la solution saturée, au nombre total des molécules qu'elle tient en solution, à une température déterminée (tableau IV, figure 16). Les lignes isohydores n'ont pas été figurées.

TABLEAU IV			
N ^{os}	K	Br	m
	K × Na	Br × Cl	
	Température : 100°		
350	0.520		E. 6.14
200	0.561	0.126	
201	0.571	0.203	
202	0.509	0.350	
300	0.500	0.396	
301	0.374	0.620	
302	0.301	0.782	
303	0.291	0.940	
103	0.330		F. 4.73
			A. 7.38
			B. 8.19
			C. 5.01
			D. 6.48
Température : 0°			
354	0.200		E. 8.33
220	0.376	0.226	
221	0.509	0.412	
320	0.490	0.742	
321	0.357	0.888	
142	0.370		F. 5.66
			A. 14.4
			B. 9.11
			C. 7.44
			D. 12.7

(1) *Comptes Rendus*. Le Chatelier, t. 172, 1921, p. 345.

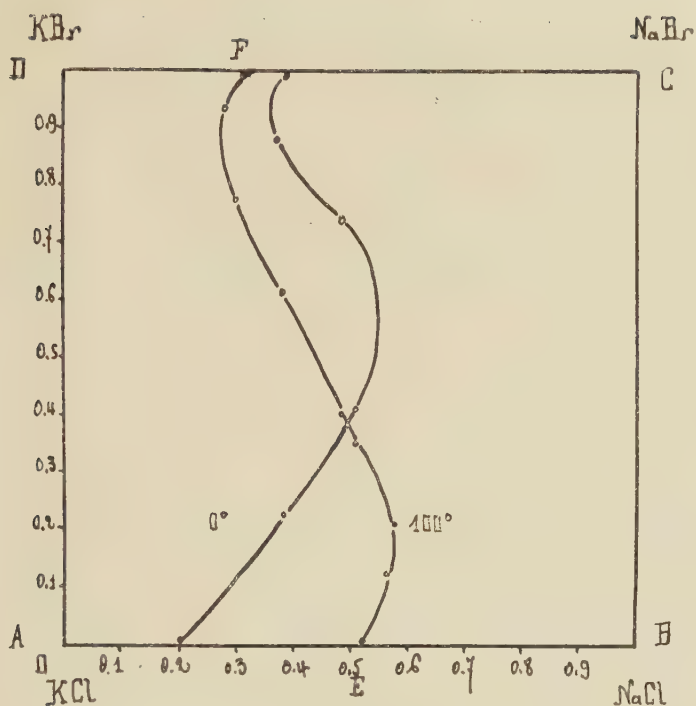


Fig. 16

Quels que soient les différents modes de représentation, la surface de cristallisation est formée de deux nappes inclinées descendant des sommets A, B, C, D, relatifs aux sels purs.

nappe A E F D relative aux cristaux mixtes K Cl-K Br
 » B E F C » » Na Cl-Na Br

qui se coupent suivant la ligne frontière EF. Les points E et F représentent les solutions constantes saturées des deux sels inscrits aux extrémités des côtés en question.

Pour chaque température il peut exister en présence d'un sel en excès du couple stable des solutions en équilibre avec les cristaux mixtes de composition définie.

La fig. 17 représente dans l'espace les différentes surfaces de cristallisation des deux systèmes quaternaires aux températures de 0° et 100° , en supposant que ces surfaces soient toutes transparentes.

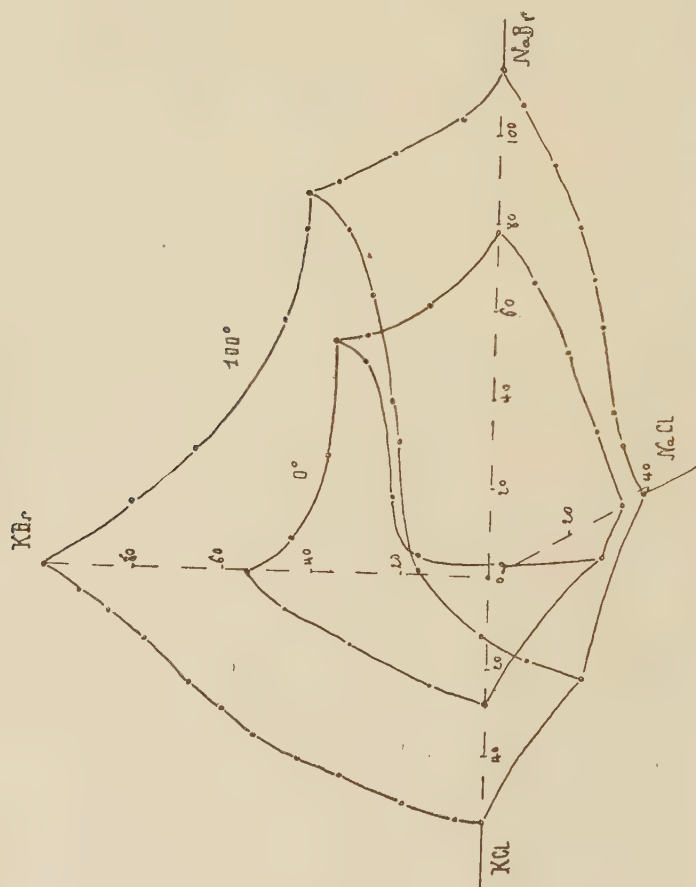


Fig. 17

CHAPITRE V

SEPARATION DES SELS PAR REFROIDISSEMENT DES SOLUTIONS SATUREES

Dans le cas du système $H^2O-Na\ Br-K\ Br$, le diagramme que l'on obtient en portant suivant deux axes rectangulaires les concentrations pour 100 gr. d'eau de bromure de sodium et de bromure de potassium, nécessite pour être clair une échelle très grande pour le bromure de potassium (fig. 18).

Les notations correspondent aux notations de la fig. 11, p. 36, la ligne F H E représente les solutions saturées des deux sels, les branches d'isothermes C F (100°) et B E (0°) sont en réalité des courbes. Le refroidissement de 100° à 0° d'une solution saturée se fait en trois étapes de 100° à 54° . Les deux bromures cristallisent simultanément, le point représentatif de la solution restante parcourt la courbe F H et arrive à la température de transition. Le sel déposé est pauvre en bromure de potassium — 9.41 %.

A 54° . — Le bromure de sodium anhydre se dissout, le bromure de sodium hydraté précipite avec un peu de bromure de potassium; la solution cesse d'être saturée de bromure de potassium (1).

De 54° à 0° . — Il y a cristallisation du bromure de sodium hydraté et redissolution du bromure de potassium. On

(1) Le point représentatif de la solution saturée à la température de transition est un peu au-dessous du point H.

obtient finalement un dépôt de bromure de sodium hydraté. Le point représentatif de la solution se déplace sur la droite HI, il arrive en I lorsque la température est de 0°.

Si l'on chauffe l'eau mère I à la température de transition avec une quantité calculée des deux bromures, seul le bromure de sodium hydraté se dissout, et la solution redevient saturée par rapport aux deux sels.

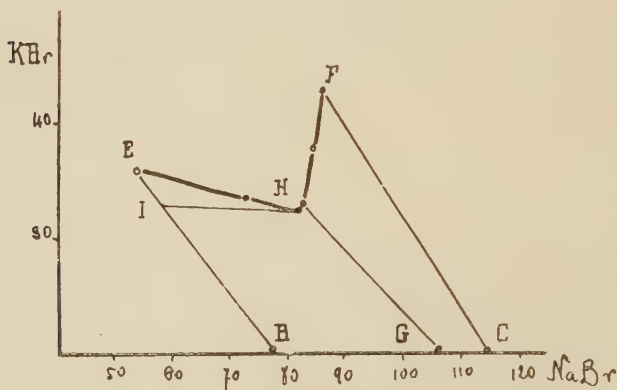


Fig. 18

Le refroidissement à 0° donne un dépôt de Na Br, 2H²O et une eau mère qui peut redissoudre une nouvelle quantité de sel.

Dans le cas des systèmes H²O-K Cl-K Br et H²O, Na Cl, Na Br par refroidissement des solutions de 100° à 0°, les sels se déposent simultanément.

Dans le cas des mélanges isomorphes : chlorures, bromures de potassium et de sodium en solution aqueuse (1), le cycle de séparation est relativement simple. Dans une première étape, il y a cristallisation de Na Cl et de Na Br anhydre; par suite de l'évaporation la concentration de la saumure en K Cl augmente légèrement. Puis la cristallisa-

(1) De nombreuses études ont été faites sur le système H²O, Na Cl, K Cl. Van t'Hoff. *Zur Bildung Ozeanischen Salzblagerungen*, p. 12, 1905; Ost, *Chemische Technologie*, 11^e éd., p. 116; Precht et Wittjen, *Ber. Chem. Gesell.*, t. 15, 1871, p. 1271; Blasdale, *Ind. Engin. Chem.*, t. 10, 1918, p. 424; Matignon, *Ch. Ind.*, t. 6, 1921, p. 440.

tion de K Cl, K Br commence avec une légère redissolution de Na Cl. A la température de transition du système, Na Br anhydre se dissout. Le dépôt final est formé presque uniquement de cristaux mixtes K Cl-K Br — dans la proportion où ces sels ont été dissous — avec très peu de cristaux mixtes Na Cl-Na Br, $2H^2O$.

L'analyse moyenne du chlorure cristallisé donne :

K Cl	Na Cl	K Br
98,5 %	0,60 %	0,25 %

L'eau mère réchauffée à 100° - 106° et remise en contact avec du mélange salin, dissoudra de nouveau les sels de potassium. Le chlorure de sodium ne peut se dissoudre dans l'eau mère qui est déjà saturée, son élimination se fait à la sortie des appareils de dissolution; il y a départ, en même temps, d'une certaine quantité de Na Br.

La saumure ainsi préparée, laisse déposer du sel par refroidissement.

Tel est le cycle d'opération répété sur des charges consécutives qu'on applique au minerai (1).

En réalité, le volume des eaux mères diminue à chaque cycle (évaporation, joints plus ou moins étanches). Pour compenser les pertes, on ajoute un certain volume d'eau qui se sature immédiatement de sels alcalins. La décantation de la saumure élimine une quantité non négligeable de boues constituées par des schistes; ces boues emportent avec elles des bromures alcalins.

Pour dissoudre une masse plus grande de sel brut, il faut un volume plus grand de dissolvant. Le cycle d'opération restant le même, la quantité de sel cristallisé, les pertes en boues et en Na Cl augmentent; il s'ensuit que la quantité de bromure perdue augmente également. La teneur en bromure des eaux mères ne change pas, elle changerait si la proportion de bromure contenu dans la sylvinite variait.

(1) Industriellement, le refroidissement de la saumure se fait dans des bacs au contact de l'air; il en résulte que les rendements varient suivant les saisons. D'après les courbes de solubilité simultanée des chlorures alcalins, on peut calculer la quantité de sel cristallisé. Il serait inutile de vouloir augmenter les rendements pendant la cristallisation, les principes de la thermodynamique sont d'une intolérance absolue.

Par le jeu des gains et des pertes, au cours de la fabrication, la teneur des eaux mères en sels alcalins reste constante (fig. 19).

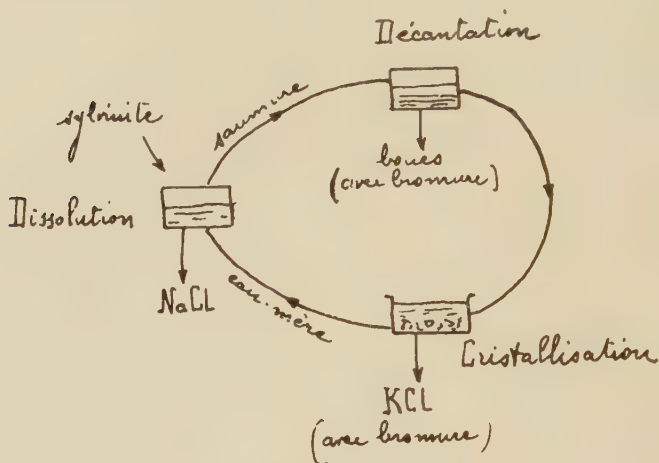


Fig. 19

Si dans l'eau mère nous enlevons par un procédé chimique ou électro-chimique une certaine quantité de brome, la solution ainsi traitée, réchauffée à une température convenable et mise au contact du mélange salin, dissoudra une quantité de bromure telle, que sa teneur atteigne la même valeur qu'au début du cycle précédent (fig. 20). Il arrivera que les produits éliminés — (Na Cl résiduel, schlamms, chlorure fabriqué) — entraîneront moins de bromures de manière à équilibrer la perte que subirait l'eau mère par une « débromuration » trop poussée (1).

(1) Il est évident que le cycle d'opération est absolument le même pour les iodures alcalins. À l'extraction du brome se joint celle de l'iode (déplacement des iodures par le brome), mais ces sels se trouvent en trop petite quantité dans la sylvinite pour que la récupération de cet halogène soit possible industriellement.

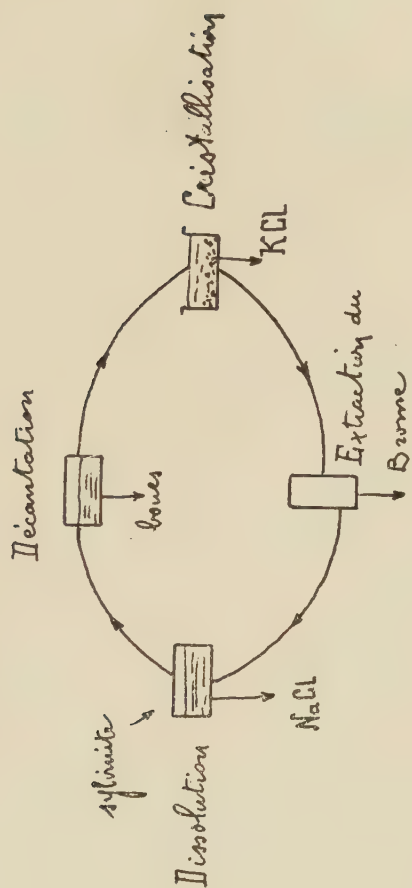


Fig. 20

CHAPITRE VI

DESHYDRATATION DES CRISTAUX

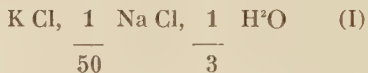
Les cristaux des bacs sont des cubes transparents et peu volumineux. Leur composition centésimale après essorage est en moyenne :

K Cl	Na Cl	H ² O
91.5	1.5	7

elle diffère peu de la suivante :

91.3	1.3	7.3
------	-----	-----

qui correspond à la formule :



Cependant la teneur en eau du sel analysé ne demeure pas constante. Après avoir séjourné dans l'atmosphère, il perd une quantité d'eau, puis son poids devient sensiblement constant.

Des cristaux ont été étalés sur un verre de montre et la variation de leur poids a été étudiée en fonction du temps à la température de 18°-20°. (Tableau V, graphique 21).

Tableau V

Temps	Pertes de poids	
5 minutes.	8 mgr.	4
10 —	18 —	2
20 —	24 —	7
35 —	33 —	6
45 —	37 —	8
1 heure.	42 —	1
1 h. 15	43 —	3
1 h. 25	44 —	9
1 h. 40	47 —	2
1 h. 50	48 —	9
2 heures.	50 —	4
2 h. 10	51 —	1
2 h. 25	52 —	5
2 h. 50	52 —	7
3 heures.	52 —	7
4 h. 5	52 —	7
2 jours.	53 —	1
6 —	53 —	9
15 —	54 —	8
1 mois.	55 —	2
2 —	55 —	8

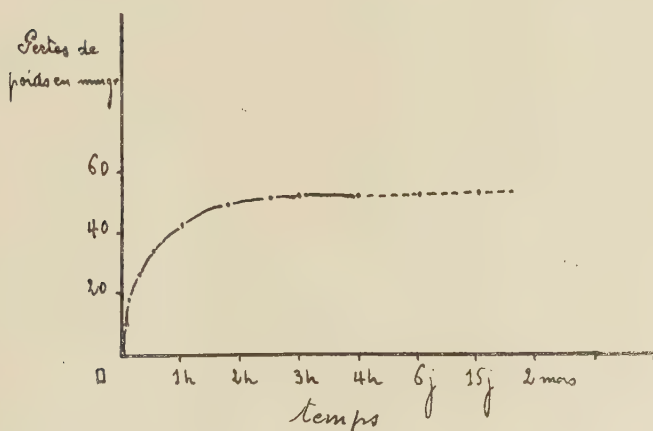


Fig. 21

Le départ de l'eau s'effectue en une seule période de courte durée qui correspond évidemment à l'évaporation des eaux-mères. A la fin de cette période, le lot de cristaux (2 gr. 253) avait perdu 52 mgr. 6 d'eau, puis son poids est demeuré constant.

La composition centésimale des cristaux après cette perte d'eau était :

K Cl	Na Cl	H ² O
98.9	0.88	0.22

Cette composition est identique, aux erreurs d'analyse près, à la suivante :

99.1	0.90
------	------

calculée d'après la formule: K Cl 1 Na Cl (II).

$$\frac{90}{90}$$

La perte en eau que le sel subit dans l'atmosphère correspond sensiblement à la transformation (I) en (II).

En effet, 2 gr. 253 du sel (I) perdent :

$$\frac{7.3}{\frac{1}{3}} \times 2\,253 = 49 \text{ mgr. } 3 \text{ d'eau}$$

nombre assez voisin de 52 mgr. 6 trouvé expérimentalement.

La déshydratation n'est jamais complète; il résulte de plusieurs mesures que les cristaux conservent dans l'atmosphère une petite quantité d'eau. Les cristaux déshydratés ne sont d'ailleurs pas effleuris; la structure cristalline et la transparence sont conservées.

La déshydratation d'un lot de cristaux à 100° a été faite de la manière suivante (1) : six verres de montre contenant chacun 1 gr. de cristaux finement pulvérisés et étalés en couche mince, étaient placés dans une étuve, retirés à des époques déterminées, et pesés après avoir été refroidis rapidement sur une plaque métallique. Le tableau VI et le graphique 22 indiquent les résultats obtenus.

(1) Tourneux, *Thèse*, Paris, 1918, *Déshydratation des cristaux*, p. 95.

TABLEAU VI

Temps	Pertes en poids à 100°	Teneur en eau de 1 gr.	Eau reprise dans l'atmosphère après 4 jours
5 minutes	11 mgr. 2	23 mgr.	4 mgr. 6
10 —	17 — 8		
20 —	21 — 6		
30 —	22 — 4		
50 —	22 — 8		
70 —	23 — 3		

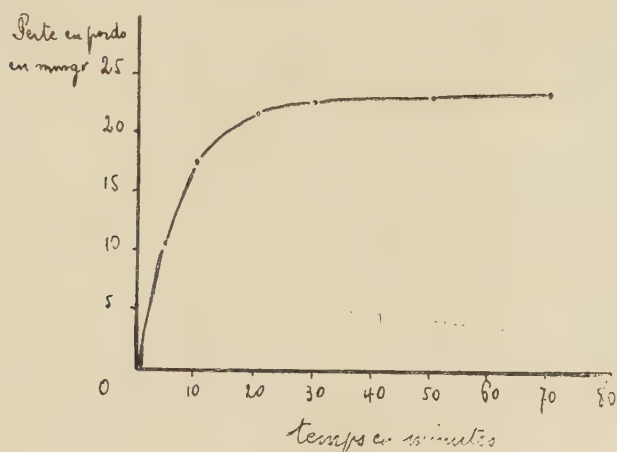


Fig. 22

De petits cristaux, étalés sur un verre de montre et déshydratés dans une étuve à 100° pendant plusieurs heures, conservent à peu près leur forme mais s'opacifient; abandonnés dans l'atmosphère ils reprennent en quelques jours une partie de l'eau qu'ils ont perdue.

Le chlorure de potassium commercial a la composition suivante :

K Cl	98.97	K ² O 62 %.
Na Cl	0.68	
Ca SO ⁴	0.14	
Br (forme K Br)	0.26	
insoluble	0.03	
H ² O	0.02	

Les quantités de Na Cl et de bromure — qui sont d'ailleurs très faibles — ne diminuent en rien sa valeur agricole. Le sodium est normal chez les plantes qui l'assimilent à faible dose (1). Le brome normal dans les plantes marines se rencontre dans quelques plantes terrestres (2); c'est un stimulant pour les végétaux.

(1) *Bull. Soc. Ch.*, mai 1927, p. 709. Bertrand et Perienzeanu, en utilisant l'acétate double d'urane et de magnésium qui permet de doser le sodium au 1/10^e de mmgr., même en présence de potassium, ont pu caractériser le sodium dans une quarantaine d'espèces végétales.

Bull. Soc. Chim. Biol., t. 7, 1925, p. 806. André et Demoussy. Absorption sélective de K et de Na par les plantes.

(2) *Comptes Rendus*, t. 171, 1920, p. 931. Damiens.

Bull. Soc. Ch., janvier 1926. J.-F. Durand.

CONCLUSIONS

Le travail qui précède avait pour but de rechercher si les équilibres entre les chlorures et les bromures alcalins en solution aqueuse ne seraient pas modifiés par l'extraction du brome. A la fin de chaque cycle la teneur en bromure diminue, mais la dissolution de la sylvinite enrichit rapidement les eaux mères en chlorure et en bromure de potassium. Dans ces eaux mères, il est alors possible d'extraire une nouvelle quantité de brome.

Pour mieux comprendre les détails de la marche du cycle d'opération : dissolution du sel brut, cristallisation du chlorure et extraction du brome, j'ai été conduit à étudier les solubilités simultanées de deux, puis de trois sels convenablement choisis.

I. — J'ai déterminé entre 0° et 100° les diagrammes d'équilibre des systèmes suivants :

1° H^2O - KCl - KBr .

2° H^2O - $NaCl$ - $NaBr$.

Dans les deux cas, il y a formation d'une série continue de cristaux mixtes. Les diagrammes que l'on obtient, en portant en abscisses la composition des cristaux, et en ordonnées la composition des solutions, montrent qu'il existe à chaque température une solution pour laquelle le rapport du chlorure au bromure est le même dans la solution et dans les cristaux.

3° H^2O - KBr - $NaBr$.

Il n'intervient ni sel double, ni cristaux mixtes. La courbe de solubilité simultanée des sels, change de direction à la température de transition du système; la solubilité du bromure de potassium passe par un minimum.

A partir de cette température, les densités des solutions saturées décroissent rapidement jusqu'à 0°.

4° H^2O - K Cl - K Br - Na Cl.

5° H^2O - Na Cl - Na Br - K Br.

L'étude expérimentale de ces deux systèmes a montré qu'il se produisait des cristaux mixtes; par suite il n'existe pas, à n'importe quelle température, une solution saturée des trois sels.

J'ai étudié la variation de la température de transition du mélange : eau, bromure de sodium, par addition successive de trois sels, tels que : Na Cl, K Br, K Cl. Dans chaque cas, la température est abaissée.

II. — La connaissance des solubilités des divers sels, permet de les séparer aussi complètement que possible par refroidissement de leur solution saturée. Le cycle de séparation des chlorures — H^2O , K Cl, Na Cl — n'est pas le même que celui des bromures — H^2O , K Br, Na Br — Dans ce cas, il se présente une anomalie dûe au point de transition.

Au-dessus de la température de transition, Na Br anhydre se dépose en majeure partie; puis à cette température, il y a dissolution du sel anhydre et en même temps, un commencement de précipitation du sel hydraté. A 0° le dépôt salin est constitué presque uniquement de bromure hydraté.

Le refroidissement dans les bacs de cristallisation d'une saumure, riche en chlorures et pauvre en bromures, donne d'abord des cristaux mixtes — Na Cl, Na Br — très pauvres en bromure, par suite de l'évaporation il se produit une légère concentration en K Cl. La cristallisation du mélange K Cl, K Br commence, accompagnée d'une légère redissolution de Na Cl. A la température de transition du système, Na Br anhydre se redissout; et Na Br hydraté se dépose. Finalement le sel cristallisé est un mélange isomorphe de K Cl-K Br, riche en chlorure, pauvre en bromure; avec très

peu de cristaux mixtes — Na Cl , Na Br , $2 \text{ H}^2\text{O}$ également, panvres en bromure hydraté.

A la sortie des bacs, l'eau mère passe dans un extracteur où elle perd son bromo par l'action combinée du chlore et de la vapeur d'eau. Une fois « débromée » elle est dirigée vers les appareils de dissolution et le cycle des opérations recommence.

La teneur en bromure du sel fabriqué ne peut être constante, il est probable qu'elle varie peu parce que les conditions de fabrication sont elles-mêmes peu variables. Actuellement, le volume des eaux mères débromées ne représente qu'une faible quantité du volume total en circulation.

III.— J'ai étudié la déshydratation du chlorure des bacs de cristallisation en fonction du temps, à la température ambiante et à la température de 100° . Les courbes obtenues ne présentent aucun caractère qui permette de supposer que les cristaux subissent une transformation brusque pendant la déshydratation. Le départ de l'eau s'effectue en une seule période de courte durée qui correspond évidemment à l'évaporation des eaux mères.

Lu et accepté.

LES MEMBRES DU JURY :

V. GRIGNARD,

P. JOB,

M. LEMARCHANDS.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ

DES SCIENCES,

C. DEPERET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 19 octobre 1927.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,

PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ

J. GHEUSI.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

LES MEMBRES DU JURY :

V. GRIGNARD,
P. JOB,
M. LEMARCHANDS.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ
DES SCIENCES,
C. DEPERET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 19 octobre 1927.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,
PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ

J. GHEUSI.

